

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

16327696 ~

Basic Patent (No,Kind,Date): WO 200060906 A1 20001012 <No. of Patents: 004>

ORGANIC EL DEVICE (English)

Patent Assignee: TDK CORP (JP)

Author (Inventor): ARAI MICHIO; MITSUHASHI ETSUO; KOBORI ISAMU (Regional)

AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE

Filing Details: WO 100000 With international search report

IPC: \*H05B-033/22; H05B-033/14

CA Abstract No: \*133(20)288616R; 133(20)288616R

Derwent WPI Acc No: \*C 00-638524; C 00-638524

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
EP 1093323	A1	20010418	EP 99926813	A	19990625
<b>JP 2000294375</b>	A2	20001020	JP 9997842	A	19990405
US 6252246	BA	20010626	US 339804	A	19990625
WO 200060906	A1	20001012	WO 99JP3395	A	19990625 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

WO 99JP3395 W 19990625

JP 9997842 A 19990405

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06708543 ~ \*\*Image available\*\*

**ORGANIC EL ELEMENT**

PUB. NO.: **2000-294375** [JP 2000294375 A]

PUBLISHED: October 20, 2000 (20001020)

INVENTOR(s): ARAI MICHIO

MIHASHI ETSUO

KOBORI ISAMU

APPLICANT(s): TDK CORP

APPL. NO.: 11-097842 [JP 9997842]

FILED: April 05, 1999 (19990405)

INTL CLASS: H05B-033/22; H05B-033/14

**ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electronic element of high efficiency and long life by comprising an organic layer having a luminescent layer between a hole injection electrode and an electron injection electrode, an inorganic insulating electron transporting layer between the luminescent layer and the electron injection electrode, a hole injection transporting layer between the luminescent layer and the hole injection electrode, and an organic electron injection layer between an inorganic insulating electron transporting layer and the electron injection electrode.

**SOLUTION:** An organic EL element is formed by successively laminating a substrate 1, a hole injection electrode 2, a hole injection transporting layer 3, a luminescent layer 4, an inorganic electron transporting layer of high resistance 5, an electron injection layer 6, and an electron injection electrode 7, and connecting a driving power source E between the hole injection electrode 2 and the electron injection electrode 7 for adjustment of color tone of the luminescent color, and multicolorization. By mounting the inorganic hole injection transporting layer, the heat resistance and the weather resistance can be improved, and the life of the element can be elongated. By using the inexpensive and easily available inorganic material, the EL element can be easily manufactured with the low cost. The conetability with an electrode can be also improved, and the generation of leaked current and dark spot can be prevented.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294375

(P 2 0 0 0 - 2 9 4 3 7 5 A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05B 33/22

識別記号

F I  
H05B 33/22

ターマコード (参考)

A 3K007

C

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願平11-97842

(22) 出願日 平成11年4月5日 (1999. 4. 5)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 三橋 悦央

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

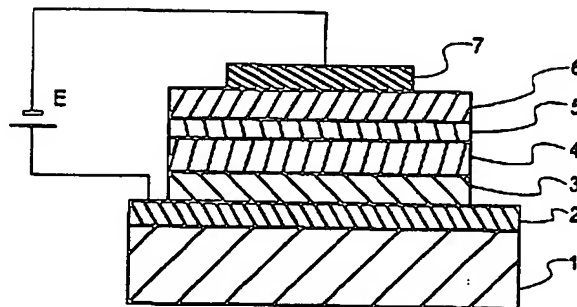
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光層を有する有機層とを有し、前記発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子輸送層を有し、前記発光層とホール注入電極との間にはホール注入輸送層を有し、この無機絶縁性電子輸送層と電子注入電極との間には有機の電子注入層を有する有機EL素子とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光層を有する有機層とを有し、

前記発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子輸送層を有し、

前記発光層とホール注入電極との間にはホール注入輸送層を有し、

この無機絶縁性電子輸送層と電子注入電極との間には有機の電子注入層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記無機絶縁性電子輸送層は、主成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種または2種以上の酸化物を含有する請求項1～7のいずれかの有機EL素子。

【請求項3】 前記無機絶縁性電子輸送層は、各構成成分が全成分に対して、

主成分：80～99 mol%、

安定剤：1～20 mol%

含有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記無機絶縁性電子輸送層の膜厚は、0.1～2nmである請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記ホール注入輸送層は、電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通バスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項5の有機EL素子。

【請求項7】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および珪化物のいずれか1種以上を含有する請求項5または6の有機EL素子。

【請求項8】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_x\text{Ge}_y)\text{O}_z$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$ 、

$1.7 \leq y \leq 2.2$

であり、

さらに、仕事関数4.5eV以上の金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および珪化物のいずれか1種以上を含有する請求項5～7のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 前記金属は、Au、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種以上である請求項8の有機EL素子。

【請求項10】 前記金属および／または金属の酸化

物、炭化物、窒化物、ケイ化物および珪化物の含有量は、0.2～40 mol%である請求項8または9の有機EL素子。

【請求項11】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0.2～100nmである請求項5～10のいずれかの有機EL素子。

【請求項12】 前記ホール注入輸送層は無機絶縁性ホール注入輸送層であって、この無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、

主成分の平均組成を、

$(\text{Si}_x\text{Ge}_y)\text{O}_z$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$

$1.7 \leq y \leq 1.99$

である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項13】 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚は、0.1～3nmである請求項12の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機／有機接合構造に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、ガラス上に大面積で素子を形成できるため、ディスプレイ用等に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITO等の透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq3材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

【0003】これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

【0004】2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造も高分子や混合系で報告されている。

【0005】図2および図3に、有機EL素子の代表的な構造を示す。図2では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしてい

る。

【0006】図3では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15と電子輸送層16が形成されている。

【0007】これら有機EL素子においては、共通して、信頼性が問題となっている。すなわち、有機EL素子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和性にも問題がある。また、有機薄膜の劣化もLED、LDに較べると著しく大きいという問題を有している。

【0008】電界発光(EL)素子は、電界の影響により発光する。このようなELを構成する半導体層での作用は、一对の電極から半導体に注入される電子-ホール対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaPおよび同様なIII族-V族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレイへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られている。そして、このような無機半導体のなかでもZnSが最も有用である。しかしながら、この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題がある。ZnSに係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通して1種のキャリアが加速されることにより、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることでありと考えられる。

【0009】このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無機p型半導体に置き換えた有機/無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で従来素子の有機ELを越える特性を得ることが極めて困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光層を有する有機層とを有し、前記発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子輸送層

を有し、前記発光層とホール注入電極との間にはホール注入輸送層を有し、この無機絶縁性電子輸送層と電子注入電極との間には有機の電子注入層を有する有機EL素子。

(2) 前記無機絶縁性電子輸送層は、主成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種または2種以上の酸化物を含有する上記(1)~(7)のいずれかの有機EL素子。

(3) 前記無機絶縁性電子輸送層は、各構成成分が全成分に対して、

主成分：80~99 mol%、

安定剤：1~20 mol%

含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記無機絶縁性電子輸送層の膜厚は、0.1~2nmである上記(1)~(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記ホール注入輸送層は、電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層である上記(1)~(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である上記(5)の有機EL素子。

(7) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および/または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する上記(5)または(6)の有機EL素子。

【0012】(8) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_2$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$ 、

$1.7 \leq y \leq 2.2$

であり、さらに、仕事関数4.5eV以上の金属および/または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する上記(5)~

(7)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記金属は、Au、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種以上である上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記金属および/または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物の含有量は、0.2~40 mol%である上記(8)または(9)の有機EL素子。

(11) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0.2~100nmである上記(5)~(10)のいずれかの有機EL素子。

(12) 前記ホール注入輸送層は無機絶縁性ホール注入輸送層であって、この無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、 $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_3$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(13) 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚は、0.1～3nmである上記(12)の有機EL素子。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光層を有する有機層とを有し、前記発光層と電子注入電極との間には無機絶縁性電子注入輸送層を有し、この無機絶縁性電子輸送層と電子注入電極との間には有機の電子注入層を有する。

【0014】電子注入電極材料は、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、あるいはこれらの酸化物等を用いることが好ましい。また、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属の酸化物、フッ化物でもよい。合金系としては、例えばAg・Mg (Ag: 0.1～50at%)、Al・Li (Li: 0.01～12at%)、In・Mg (Mg: 50～80at%)、Al・Ca (Ca: 0.01～20at%)等が挙げられる。電子注入電極層にはこれらの材料からなる薄膜、それらの2種類以上の多層薄膜が用いられる。

【0015】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極(保護電極)を設けてもよい。

【0016】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまいう等といった弊害が生じてくる。

【0017】補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視す

る場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0018】電子注入電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0019】ホール注入電極材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0020】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を含有していてもよい。酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のmol比で0.5～10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0021】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0022】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0023】本発明の有機EL素子は、上記発光層と、電子注入電極(陰電極)との間に、有機層を介して無機絶縁性電子輸送層を有する。

【0024】このように、無機材料からなる無機絶縁性電子輸送層を設けることで、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。すなわち、電極と発光層と、電子注入輸送層との界面での物性が安定し、製造が容易になる。また、従来の有機電子注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。

【0025】無機絶縁性電子輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能

およびホールを妨げる機能を有するものである。この層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0026】すなわち、無機絶縁性電子輸送層を、上記主成分等により構成することにより、特別に電子注入機能を有する電極を形成する必要がなく、比較的安定性が高く、導電率の良好な金属電極を用いることができる。そして、無機絶縁性電子注入輸送層の電子注入輸送効率が向上すると共に、素子の寿命が延びることになる。

【0027】無機絶縁性電子輸送層は、主成分として酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、酸化ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{O}$ )、酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )、酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化セシウム ( $\text{Cs}_2\text{O}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、および酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の1種または2種以上を含有する。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよく、2種以上を用いる場合の混合比は任意である。また、これらのなかでは酸化ストロンチウムが最も好ましく、次いで酸化マグネシウム、酸化カルシウム、さらに酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) の順で好ましく、次いで酸化ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{O}$ )、次いで酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )、および酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) が好ましい。これらを混合して用いる場合には、これらのなかで酸化ストロンチウムが40 mol%以上、または酸化リチウムと酸化ルビジウムの総計が40 mol%以上、特に50 mol%以上含有されていることが好ましい。

【0028】無機絶縁性電子輸送層は、好ましくは安定剤として酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ )、および/または酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ ) を含有する。これらはいずれか一方を用いてもよいし、両者を混合して用いてもよく、その際の混合比は任意である。

【0029】上記の各酸化物は、通常、化学量論的組成 (stoichiometric composition) となっているが、これから多少偏倚し、非化学量論的組成 (non-stoichiometry) となってもよい。

【0030】また、本発明の無機絶縁性電子輸送層は、好ましくは上記各構成成分が全成分に対して、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$  に換算して、主成分：80～99 mol%、より好ましくは90～95 mol%、安定剤：1～20 mol%、より好ましくは5～10 mol%、含有する。

【0031】無機絶縁性電子輸送層の膜厚としては、好ましくは0.1～2nm、より好ましくは0.3～0.8nmである。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0032】無機絶縁性電子輸送層には、他に、不純物

として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0033】なお、無機絶縁性電子輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0034】無機絶縁性電子輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0035】上記の無機絶縁性電子輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合ターゲットを用いてもよい。

【0036】無機絶縁性電子輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要により $\text{N}_2$ を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加え $\text{O}_2$ を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0037】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0038】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)～150℃程度である。

【0039】また、本発明の有機EL素子は、有機層として上記発光層以外に無機の電子輸送層に加え有機の電子注入層を有する。

【0040】有機材料からなる電子注入層には、電子注入輸送性材料を用いることが好ましい。

【0041】具体的には電子注入層は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム( $\text{Alq}_3$ )等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0042】電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0043】有機の電子注入層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常

～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0044】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜、またはその積層膜からなる。

【0045】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することが

【0046】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0047】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-126000号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-129699号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0048】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10体積％、さらには0.1～5体積％であることが好ましい。また、ルブレン系では0.01～20体積％程度が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0049】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等が開示されているものを挙げることができる。

【0050】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ[f]-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウ

ムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0051】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,6-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,4-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,6-ジフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,4,6-トリフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3,6-トリメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3,5,6-テトラメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（1-ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（2,4-ジメチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2,4-ジメチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2,4-ジメチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2,4-ジメチル-8-キノリノラト）（3,5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2,4-ジメチル-8



ーキノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0052】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0053】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0054】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0055】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20体積%、さらには0.1~15体積%とすることが好ましい。

【0056】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントを

このような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0057】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性の化合物および電子注入輸送性の化合物の中から選択すればよい。

【0058】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0059】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0060】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0061】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0062】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0063】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0064】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化

合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0065】本発明の有機EL素子は、発光層とホール注入電極との間にホール注入輸送層として、有機のホール注入輸送層を油していてもよい。

【0066】有機のホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0067】発光層、有機のホール注入輸送層、電子注入層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電子、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0068】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0069】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0070】本発明の有機EL素子は、上記発光層と、ホール注入電極との間に、ホール注入輸送層として高抵抗の無機ホール注入輸送層を有してもよい。

【0071】このように、ホールの導通パスを有し、電子をブロックできる高抵抗の無機ホール注入輸送層を発光層とホール注入電極との間に配置することで、発光層へホールを効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0072】また、好ましくは高抵抗の無機ホール注入

輸送層の主成分としてシリコンや、ゲルマニウム等の金属または半金属の酸化物を用い、これに仕事関数 $4.5\text{eV}$ 以上、好ましくは $4.5\sim 6\text{eV}$ の金属や、半金属および/またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物のいずれか1種以上を含有させて導電パスを形成することにより、ホール注入層から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、発光層からホール注入電極側への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール輸送層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0073】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1\sim 1\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 、特に $1\times 10^9\sim 1\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したままホール注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。この場合、シート抵抗は4端子法等により測定することができる。

【0074】主成分の材料は、シリコン、ゲルマニウムの酸化物であり、好ましくは $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_3$ において

$0\leq x\leq 1$ 、  
 $1.7\leq y\leq 2$ 、好ましくは $1.7\leq y\leq 1.99$ である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。yがこれより大きくても小さくてもホール注入機能は低下してくる傾向がある。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べればよい。

【0075】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、さらに主成分に加え、仕事関数 $4.5\text{eV}$ 以上の金属（半金属を含む）の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物を含有することが好ましい。仕事関数 $4.5\text{eV}$ 以上、好ましくは $4.5\sim 6\text{eV}$ の金属は、好ましくはAu、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種または2種以上である。これらは一般に金属としてあるいは酸化物の形で存在する。また、これらの炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物であってもよい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。これらの含有量は好ましくは $0.2\sim 40\text{mol}\%$ 、より好ましくは $1\sim 20\text{mol}\%$ である。含有量がこれより少ないとホール注入

機能が低下し、含有量がこれを超えると電子ブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0076】上記金属または金属（半金属を含む）の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および珪化物は、通常、高抵抗の無機ホール注入輸送層中に分散している。分散粒子の粒径としては、通常、1～5nm程度である。この導体である分散粒子同士との間で高抵抗の主成分を介してホールを搬送するためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0077】高抵抗の無機ホール注入輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0078】なお、高抵抗の無機ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0079】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0080】高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～100nm、より好ましくは0.2～30nm、特に0.2～10nm程度が好ましい。高抵抗の無機ホール注入輸送層がこれより薄くても厚くても、ホール輸送層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0081】上記の高抵抗の無機ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記主成分と金属または金属酸化物等のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、主成分のターゲット上に上記金属または金属酸化物等の小片を配置し、両者の面積比を適当に調整することにより、組成を調整してもよい。

【0082】高抵抗の無機ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、成膜条件等は上記無機絶縁性電子注入輸送層の場合と同様である。

【0083】本発明の有機EL素子は、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができる。

【0084】本発明の有機EL素子は、上記発光層とホ

ール注入電極との間に、ホール注入輸送層として無機絶縁性ホール注入輸送層を有してもよい。この無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物を主成分とする。

【0085】また、好ましくは、主成分の平均組成、より好ましくはラザフォード後方散乱により得られる主成分の平均組成を、 $(Si_{1-x}Ge_x)_2O_3$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

10 である。

【0086】このように、無機絶縁性ホール注入輸送層の主成分である酸化物を上記組成範囲とすることにより、ホール注入電極から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、有機層からホール注入電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、ホール注入輸送を目的としているため、逆バイアスをかけると発光しない。特に、時分割駆動方式など、高い発光輝度が要求されるディスプレイに効果的に応用でき、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入輸送層を有する素子と同等の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。

【0087】酸素の含有量を表すyは、上記組成範囲となっていればよく、1.7以上であって1.99以下である。yがこれより大きくても、yがこれより小さくてもホール注入能が低下し、輝度が低下してくる。また、好ましくは、好ましくは1.85以上であって1.98以下である。

【0088】無機絶縁性ホール注入輸送層は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。これらの組成比を表すxは、 $0 \leq x \leq 1$ である。また、好ましくはxは0.4以下、より好ましくは0.3以下、特に0.2以下であることが好ましい。

【0089】あるいは、xは好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に0.8以上であってもよい。

【0090】上記酸素の含有量は、ラザフォード後方散乱により得られた膜中の平均組成であるが、これに限定されるものではなく、これと同等な精度が得られる分析方法であればいずれの手法を用いてもよい。

【0091】無機絶縁性ホール注入輸送層には、他に、不純物として、スパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を好ましくは合計10at%以下、より好ましくは0.01～2wt%、特に0.05～1.5wt%程度

含有していてもよい。これらの元素は1種でも2種以上を含有していてもよく、これらを2種以上用いる場合の混合比は任意である。

【0092】これらの元素はスパッタガスとして使用され、無機絶縁性ホール注入輸送層成膜時に混入する。これらの元素の含有量が多くなるとトラップ効果が極端に低下し、所望の性能が得られない。

【0093】スパッタガスの含有量は、成膜時の圧力と、スパッタガスと酸素の流量比、成膜レート等により、特に成膜時の圧力で決められる。スパッタガスの含有量を上記範囲とするためには、高真空側で成膜した方が好ましく、具体的には、1Pa以下、特に0.1~1Paの範囲が好ましい。

【0094】なお、無機絶縁性ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。この場合は、有機層（発光層）界面側が酸素プアであることが好ましい。

【0095】無機絶縁性ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0096】無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚としては、特に制限はないが、好ましくは0.05~10nm、より好ましくは0.1~5nm、特に1~5nm、あるいは0.5~3nm程度である。ホール注入層がこれより薄くても厚くても、ホール注入を十分には行えなくなってくる。

【0097】上記の無機絶縁性ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが可能であるが、スパッタ法が好ましい。

【0098】本発明の有機EL素子は、無機のホール注入輸送層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができる。

【0099】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0100】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このような

ガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、その他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0101】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0102】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0103】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0104】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0105】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえばSi、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0106】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0107】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0108】色フィルター膜には、液晶ディスプレイで用いられているカラーフィルターを用いればよい。

有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0109】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0110】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0111】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0112】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0113】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0114】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0115】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

【0116】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/ホール注入電極2/ホール注入輸送層3/発光層4/無機絶縁性電子輸送層5/有機の電子注入層6/電子注入電極7とが順次積層された構成としてもよい。また、上記の積層順を逆にした、いわゆる逆積層構成としてもよい。これらは、たとえば、ディスプレイの仕様や作製プロセス等により、適宜選択し使用される。図1において、ホール注入電極2と電子注入電極7の間には、駆動電源Eが接続されている。

【0117】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

【0118】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に

利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0119】

【実施例】＜実施例1＞ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0120】この基板上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0121】ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O<sub>2</sub>洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、箱内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0122】次いで、蒸着法により、MTDATAを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、TPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0123】続けて、N, N, N', N'-テトラキス(m-ピフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)と、ルブレンを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD:Alq3=1:1(重量比)、この混合物に対してルブレンを5体積%ドープした。

【0124】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、原料として酸化ストロンチウム(SrO)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を、全成分に対しそれぞれ、

SrO:80mol%

Li<sub>2</sub>O:10mol%

SiO<sub>2</sub>:10mol%

となるように混合したターゲットを用い、無機電子注入輸送層を0.8nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度25℃、スパッタガスAr、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm<sup>2</sup>とした。このとき、初めにスパッタガスをAr:100%として100SCCM供給しながら無機電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜し、続けてAr/O<sub>2</sub>:1/1として100SCCM供給しながら無機電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜した。

【0125】さらに、減圧を保ったまま、蒸着装置に移し、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)を、全体の蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入層とした。

【0126】次いで、減圧を保ったまま、ALLi(Li:7at%)を1nmの厚さに蒸着し、続けてAlを200nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極とし、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

【0127】得られた有機EL素子を空気中で、10mA

/cm<sup>2</sup> の定電流密度で駆動したところ、初期輝度は 950 cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧 6.9V であった。

【0128】＜実施例 2＞実施例 1 において、無機絶縁性電子輸送層の主成分、安定剤を、それぞれ、SrO から MgO、CaO、またはこれらの混合酸化物に、Li<sub>2</sub>O から K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、またはこれらの混合酸化物に、SiO<sub>2</sub> から GeO<sub>2</sub>、または SiO<sub>2</sub> と GeO<sub>2</sub> の混合酸化物に代えたところほぼ同様の結果が得られた。また、陰電極構成材料を、Al から Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Ni、またはこれらの合金としても同様であった。

【0129】＜実施例 3＞実施例 1 において、ホール注入輸送層を形成する際に、スパッタ装置にて、ターゲットに SiO<sub>2</sub> と、この上に所定の大きさの Au のペレットを配置して用い、高抵抗の無機ホール注入輸送層を 2nm の膜厚に成膜した。このときのスパッタガスは Ar : 30sccm、O<sub>2</sub> : 5sccm で、室温 (25℃) 下、成膜レート 1nm/min、動作圧力 0.2~2Pa、投入電力 500W とした。成膜した高抵抗の無機ホール注入輸送層の組成は、SiO<sub>1.7</sub> に Au を 4 mol% 含有するものであった。

【0130】その他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、発光輝度が向上し、駆動電圧が低下した他は実施例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

【0131】＜実施例 4＞実施例 3 において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際、ターゲットに GeO<sub>2</sub> と、このターゲット上に所定の大きさの Au のペレットを配置し、高抵抗の無機ホール注入輸送層を 20nm の膜厚に成膜した。このときのスパッタガスは Ar : 30sccm、O<sub>2</sub> : 5sccm で、室温 (25℃) 下、成膜レート 1nm/min、動作圧力 0.2~2Pa、投入電力 500W とした。成膜した無機ホール注入輸送層の組成は、GeO<sub>2</sub> に Au を 2 mol% 含有するものであった。

【0132】その他は実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を得た。得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、実施例 3 とほぼ同様の結果が得られた。

【0133】＜実施例 5＞実施例 3、4 において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際にスパッタガスの O<sub>2</sub> 流量、および膜組成によりターゲットを変えてその主成分の組成を SiO<sub>1.7</sub>、SiO<sub>1.8</sub>、GeO<sub>1.8</sub>、Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、発光輝度を評価したところほぼ同等の結果が得られた。

【0134】＜実施例 6＞実施例 3~5 において、高抵抗の無機ホール注入輸送層の金属を、Au から Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd および Co のいずれか 1 種以上、また

はこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化合物に代えても同等の結果が得られた。

【0135】＜実施例 7＞実施例 1 において、ホール注入輸送層を成膜する際にスパッタ装置にて、ターゲットに SiO<sub>2</sub> を用い、無機絶縁性ホール注入輸送層を 2nm の膜厚に成膜した。このときのスパッタガスは Ar に対し O<sub>2</sub> を 5% 混入して用いた、基板温度 25℃、成膜レート 1nm/min、動作圧力 0.5Pa、投入電力 5W/cm<sup>2</sup> とした。成膜したホール注入輸送層の組成は、SiO<sub>1.7</sub> であった。

【0136】その他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。得られた有機 EL 素子を実施例 1 と同様にして評価したところ、発光輝度が向上した他は実施例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

【0137】＜実施例 8＞実施例 7 において、無機絶縁性ホール注入輸送層を成膜する際に、ターゲットの組成を SiO<sub>2</sub> とし、スパッタガスの O<sub>2</sub> 流量を変えて Ar に対する混合比を 5% とし、その組成を SiO<sub>1.7</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、ターゲットの組成を SiO<sub>2</sub> とし、スパッタガスの O<sub>2</sub> 流量を変えて Ar に対する混合比を 30% とし、その組成を SiO<sub>1.8</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、ターゲットの組成を GeO<sub>2</sub> とし、スパッタガスの O<sub>2</sub> 流量を変えて Ar に対する混合比を 30% とし、その組成を GeO<sub>1.8</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、ターゲットの組成を Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> とし、スパッタガスの O<sub>2</sub> 流量を変えて Ar に対する混合比を 10% とし、その組成を Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、評価した。

【0138】その結果、いずれの有機 EL 素子も実施例 7 とほぼ同様の結果が得られることが確認できた。

【0139】＜比較例＞実施例 1 において、ITO ホール注入電極を形成した後、蒸着法により、MTDATA を蒸着速度 0.1nm/sec で 10nm の厚さに蒸着してホール注入層を形成し、TPD を蒸着速度 0.1nm/sec で 20nm の厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。また、発光層を形成した後、さらにトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (Alq<sub>3</sub>) とを、蒸着速度 0.2nm/sec とし 40nm の厚さに蒸着し、有機の電子注入輸送層を形成した。その他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、実施例 1 と同様にして評価したところ、10mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で駆動した初期輝度は 750 cd/m<sup>2</sup> であった。

【0140】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機 EL 素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機 EL 素子の基本構成を示す概略断



面図である。

【図2】従来の有機EL素子の構成例を示した概略断面図である。

【図3】従来の有機EL素子の他の構成例を示した概略断面図である。

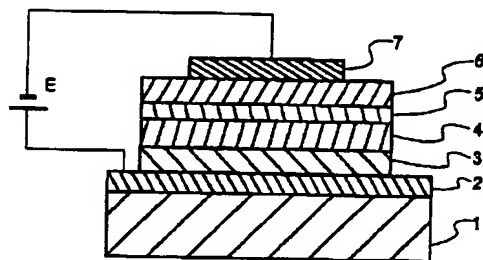
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 ホール注入輸送層
- 4 発光層

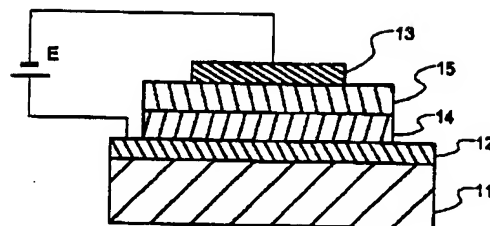
- 5 高抵抗の無機電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 電子注入電極
- 11 基板
- 12 ホール注入電極
- 13 電子注入電極
- 14 ホール輸送層
- 15 発光層
- 16 電子輸送層

10

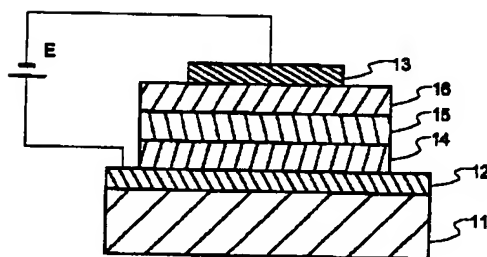
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小堀 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB05 AB06 AB18  
BB01 BB04 BB06 CA00 CA01  
CA02 CA04 CB01 DA00 DB03  
EB00 FA01 FA02